

АГРЕГАЦИЯ АЗОТА В СИНТЕТИЧЕСКИХ Ib АЛМАЗАХ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОТЖИГЕ БЕЗ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕГО ДАВЛЕНИЯ

Н.М. Казючиц¹⁾, М.С. Русецкий¹⁾, Я.И. Латушко¹⁾, В.Н. Казючиц¹⁾, А.М. Зайцев²⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, 220030, Минск, Kazuchits@bsu.by

²⁾College of Staten Island and Graduate School of the City University of New York, NY, USA

Рассмотрен новый способ обработки алмазов – высокотемпературный отжиг без стабилизирующего давления. Приведены результаты исследований спектров поглощения синтетических алмазов СТМ «Алмазот» до и после отжига. Из сравнения спектров видно, что процесс агрегации азота имеет место при новой термообработке алмазов.

Введение

Обработка алмазов при высоких давлениях и высоких температурах (High Pressure High Temperature – HPHT) может изменить их свойства, в частности – цвет. Большинство синтетических алмазов типа Ib имеют зеленовато-желтую, желтую или даже оранжевую окраску. Эта окраска, иногда слишком темная для ювелирных приложений, может быть изменена путем HPHT отжига на светло-желтую или почти бесцветную [1]. Диапазон цветов и оттенков может быть расширен при использовании HPHT отжига в сочетании с облучением электронами [1]. Физическая причина изменения цвета при HPHT отжиге связана с изменением примесно-дефектного состава алмазов. В частности, уменьшение интенсивности желтого цвета в алмазах Ib типа является следствием агрегации азота из C- в A-форму [1]. Температура при HPHT процессе должна быть достаточно высокой, обеспечивающей диффузию азота, а величина давления достаточной для сохранения структуры алмаза и предотвращения графитизации. Необходимость поддерживать высокие (~ 7 ГПа) давления при HPHT отжиге является технически сложной и дорогостоящей задачей. Поэтому провести агрегацию азота термической обработкой без стабилизирующего алмаз давления стремятся многие исследователи [2-4].

Цель работы – исследовать агрегацию азота в синтетических алмазах Ib типа под действием высокотемпературной обработки без стабилизирующего давления (Low Pressure High Temperature – LPHT).

Образцы, режимы отжига

В экспериментах использовались пластины синтетического Ib алмаза (торговая марка – СТМ «Алмазот»), выращенного в РУП «Адамас БГУ» [5]. LPHT отжиг проводился в графитовой печи в атмосфере проточного водорода в 3-х режимах: 1) – 1800 °С 48 часов, 2) – 2000 °С 1 час, 3) – около 2500 °С 1-2 секунды. Длительный отжиг при 1800 °С исследовался, как «температурный аналог» HPHT отжига. Кроме того, при температуре 1800 °С наблюдается переход от высокой скорости графитизации к более низкой [6]. Температура 2000 °С соответствует «верхней» границе температурных режимов HPHT. Выше этой температуры начинается спонтанная графитизация в структурно совершенных

кристаллах алмаза [6]. При температурах около 2500 °С заведомо ожидалась графитизация алмаза, поэтому длительность отжига составляла секунды, чтобы образец не сгорел.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 приведены фотографии пластин СТМ «Алмазот» до и после LPHT отжига. Перед фотографированием все образцы травились в хромпике 3 минуты для удаления графитизированного слоя с поверхностей (100). Поверхность (100) подвержена графитизации в меньшей степени, чем поверхность (111). Графитизация поверхности (111) (см. боковые грани пластин 6572-3 и 6572-4) визуально наблюдалась при температурах отжига выше 1800 °С. При этих температурах графитизировались также окрестность затравки и области с включениями графита, металлов, т.е. те области кристалла, которые содержат «внутренние» границы.

LPHT отжиг при всех режимах вызвал изменения окраски пластин СТМ «Алмазот». Изменения цвета в пластинах после LPHT отжига такие же как и после HPHT обработки. Желтые области пластин на периферии кристалла после отжига при 1800 °С, 48 часов преобразовались в бесцветные с серым оттенком. Цвет центральной области пластины 6783-5 в окрестности затравки практически не изменился. Темно-желтая окраска пластины 6572-3 изменилась на желто-зеленую после отжига 2000 °С, 1 час, а темно-желтая пластина 6572-4 стала светло-желтой (лимонной) после 1-секундного отжига при 2550 °С.

Для всех исследованных режимов LPHT отжига наблюдалась агрегация азота. Это хорошо видно из спектров ИК поглощения, приведенных на рисунке 2. Спектры были измерены до и после LPHT отжига в одних и тех же областях пластин. Пример типичной агрегации азота иллюстрируют спектры пластины 6783-1 (рис. 2а) из периферии кристалла (отколовшаяся боковая грань (111) при основании кристалла). До отжига спектр поглощения в однофононной области соответствует алмазам чистого Ib типа. Концентрация азота в C-форме составляет 137 ppm, в A-форме – около 30 ppm. Поглощение C⁺-формой азота не наблюдается, что свидетельствует о малой концентрации никеля в этой части кристалла. После LPHT отжига 1800 °С 48 часов в спектре наблюдается преимущественное поглощение A-формой азота

с концентрацией 131 ppm. Остаточное поглощение С-формой составляет около 48 ppm.

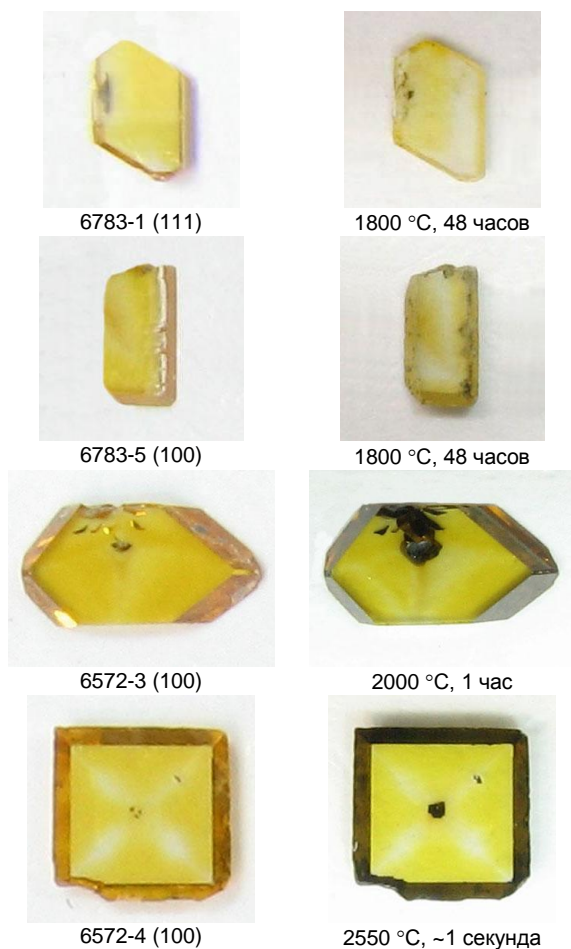


Рис. 1. Фотографии пластин СТМ «Алмазот» до (слева) и после (справа) LPHT отжига. Номера и режимы отжига пластин приведены в подписях под фотографиями.

Исходные ИК спектры пластины 6783-5 (100), вырезанной из центральной части кристалла, содержат линии поглощения С-формой (68 ppm), С⁺-формой (15 ppm), а также А-формой (107 ppm) азота (рис. 26). Поглощение А-дефектами преобладает (смешанный тип алмаза Ia+Ib). Это означает, что процессы диффузии и агрегации азота происходили в течение кристаллизации и в кристалле имеется градиент степени агрегирования. Поглощение ионизированной С⁺-формой азота свидетельствует о наличии никеля в этой части кристалла. После LPHT отжига 1800 °С, 48 часов практически весь азот перешел в А-форму с концентрацией 182 ppm.

Почти такая же степень агрегации азота достигается LPHT отжигом при 2000 °С в течение одного часа (образец 6572-3, центральная часть кристалла). Как видно из рисунка 2в, в результате отжига концентрация азота в С-форме изменилась с 112 ppm до 50 ppm, в С⁺-форме – с 22 ppm до 19 ppm, а в А-форме – с 140 ppm до 178 ppm.

Частичная агрегация азота прошла даже в течение 1 секундного LPHT отжига при 2550 °С (спектры не приведены). После LPHT отжига кон-

центрация С- и С⁺-дефектов уменьшились на 12 ppm и 1,5 ppm, соответственно, а концентрация А-дефектов возросла на 8 ppm.

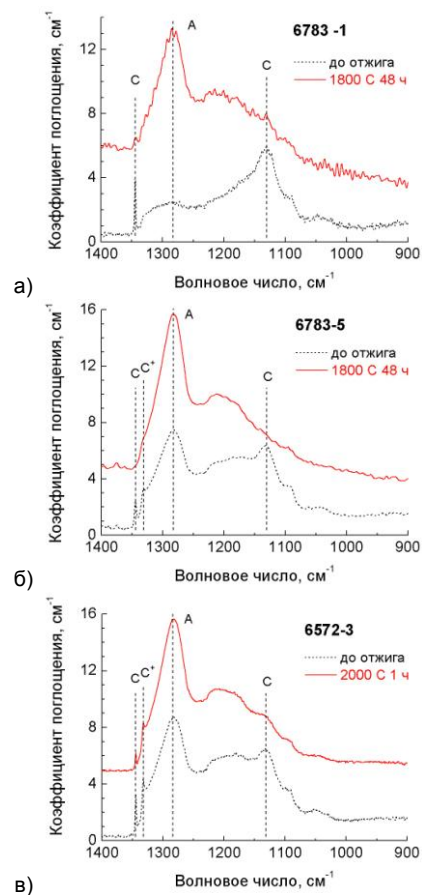


Рис. 2. Спектры ИК поглощения СТМ «Алмазот» до и после LPHT отжига. Режимы отжига пластин приведены в подписях на рисунках.

Процесс агрегация азота при LPHT отжиге отчетливо проявляется также в спектрах поглощения в видимой области, приведенных на рисунке 3. Отметим, что после LPHT отжига поверхность образцов стала матовой рассеивающей свет, вследствие чего возросла оптическая плотность во всем спектральном диапазоне. Поглощение в видимой области существенно различается в центральной и периферийной областях кристалла. После LPHT отжига в режимах 1800 °С, 48 ч и 2000 °С, 1 ч край поглощения в периферийных областях пластины сместился в коротковолновую область ближе к 300 нм, как у природных алмазов типа Ia.

Спектр поглощения в центральных областях пластины трансформировался так же, как при HPHT отжиге [7,8]. Более отчетливо проявляются широкие бесструктурные полосы поглощения в окрестности 340 и 430 нм, появляются серии узких линий на участках 460÷580 нм и 620÷780 нм, связанные с никелем [8].

Серии узких линий на участках 460-580 нм и 620-780 нм наблюдаются в центральной части кристаллов после выращивания. Связанный с никелем центр 659 нм отжигается после LPHT

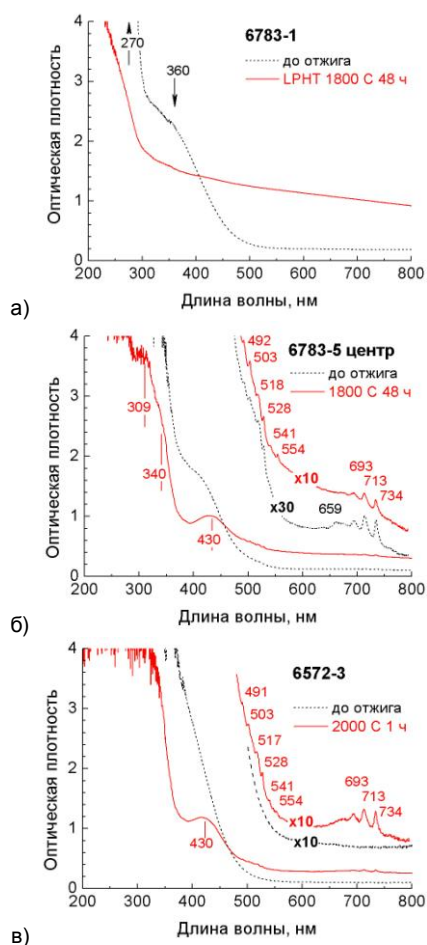


Рис. 3. Спектры поглощения СТМ «Алмазот» в видимой области до и после LPHT отжига. Режимы отжига пластин приведены в подписях на рисунках.

отжига при 1800 °C (рис. 3б). При HPHT этот центр отжигается при температуре $T > 1650$ °C [8]. Остальные линии на участках 460–580 нм и 620–780 нм появляются после HPHT отжига в диапазоне температур $T = 1450$ – 1550 °C, достигают максимальной интенсивности поглощения после отжига $T = 1650$ °C и отжигаются при температурах выше $T = 1750$ °C (исчезают полностью при $T \geq 1900$ °C) [8]. После LPHT отжига даже при 2000 °C, 1 ч (рис. 3в) эти линии не отжигаются, а надежно фиксируются. Наблюдаемые различия между HPHT и LPHT отжигами могут быть обу-

словлены отсутствием давления в последнем случае.

Агрегация азота при кратковременном высокотемпературном LPHT отжиге (2550 °C, 1 с) в спектрах поглощения слабо выражена. Край поглощения практически не смещается. В тоже время формируются никелевые центры в диапазоне 620–780 нм, свидетельствующее об образовании (трансформации) азотно-никелевых комплексов [8].

Остаточное поглощение, связанное с неотожженными дефектами (широкие полосы с максимумами 430 нм и 340 нм, узкие линии в интервале 460–580 нм и 620–780 нм) формирует коньячный цвет центральной части кристаллов СТМ «Алмазот», выращенных из железо-никелевого расплава.

Закключение

Проведенные исследования показали, что LPHT отжиг так же, как и отжиг при стабилизирующем алмаз давлении, приводит к агрегации азота с изменением окраски кристаллов. Наблюдаемые при LPHT отжиге отличия в температурной трансформации никель-содержащих центров требуют дополнительного изучения.

Список литературы

1. Dobrinets I.A., Vins V.G., Zaitsev A.M. HPHT-treated diamonds: diamonds forever. Springer. 2013. 257 p.
2. Винс В.Г., Елисеев А.П., Сарин В.А. // Драгоценные металлы. Драгоценные камни 2008. № 12(180). С. 155–163; 2009. № 2(182). С. 132–145; 2009. № 3(183). С. 127–148.
3. Meng Y.F., Yan C.S., Lai J. et al. // Proc Nat. Acad Sci USA. 2008. V. 105. P. 17620–17625.
4. Zaitsev A.M. // PNAS 2008. V. 105. P. 17591–17592.
5. Казючиц Н.М., Коновалова А.В., Азарко И.И. и др. // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. № 2. С. 1449–1461.
6. Андреев В.Д. // ФТТ. 1999. Т. 41. № 4. С. 695–701.
7. Анцыгин В.Д., Гусев В.А., Калинин А.А. и др. // Автоматрия. 1998. № 1. С. 10–17.
8. Елисеев А.П. Оптически активные никелевые центры в алмазах: спектроскопия, строение, взаимная трансформация, пространственное распределение: автореферат дис. на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. Екатеринбург. 2009.

NITROGEN AGGREGATION IN Ib TYPE SYNTHETIC DIAMONDS AT LOW PRESSURE AND HIGH-TEMPERATURE ANNEALING

N. Kazuchits¹⁾, M. Rusetsky¹⁾, Y. Latushko¹⁾, V. Kazuchits¹⁾, A. Zaitsev²⁾

¹⁾Belarussian State University, 220030, Minsk, Belarus, Kazuchits@bsu.by

²⁾College of Staten Island and Graduate School of the City University of New York, NY, USA

A new technique for annealing of diamonds at low pressure and high temperature (LPHT) is considered. The absorption spectra of synthetic Ib diamonds are given before and after annealing. This is evident from a comparison of the spectra that nitrogen aggregation process takes place at the LPHT annealing diamond.